



**Licence L3 Chimie**  
**Epreuve de Chimie Moléculaire**  
**et Structurale**  
**Mercredi 17 mai 2023 – Durée 2 h**

**Les 5 exercices sont indépendants.**

Utilisez les spectres de l'énoncé (annotations, interprétations) pour vous aider dans vos réponses.

**ATTENTION : la notation prendra en compte le soin apporté à la rédaction de la copie**  
(orthographe, grammaire, précision du vocabulaire scientifique...).

**NOM :**

**Prénom :**

**Exercice 1 (Questions de cours) :**

**Spectrométrie de masse**

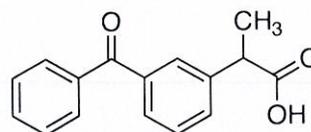
- 1) Donner la définition de la masse exacte et de la masse moyenne.
- 2) Décrire brièvement le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse MALDI/TOF (mode d'ionisation et analyseur).

**RMN**

- 3) Donner la définition du déplacement chimique  $\delta$  en ppm.
- 4) Donner la conversion ppm / Hz sur un appareil RMN à 600 MHz (mesure des constantes de couplage).

**Exercice 2.**

- 1) Prévoir les fragmentations principales du spectre de masse du **kétoprofène**, un anti-inflammatoire non stéroïdien de formule  $C_{16}H_{14}O_3$ . Le spectre de masse montre notamment la présence de pics à  $m/z = 209, 177, 105, 91$  et  $77$ .

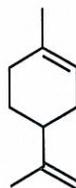


**Kétoprofène**

Formule :  $C_{16}H_{14}O_3$   
Masse exacte : 254,0943  
Masse moyenne : 254,2850

- 2) Le spectre de masse de **l'heptan-2-one** ( $C_7H_{14}O$ , masse molaire =  $114,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) présente un pic majoritaire à  $m/z = 58$ . Expliquer la fragmentation privilégiée qui est observée.

- 3) Indiquer les principales fragmentations attendues au niveau du spectre de masse du **limonène**, un hydrocarbure terpénique présent dans de nombreuses huiles essentielles.



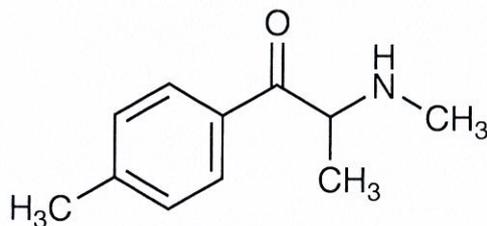
**Limonène**

Formule :  $C_{10}H_{16}$   
Masse exacte : 136,1252  
Masse moyenne : 136,2380

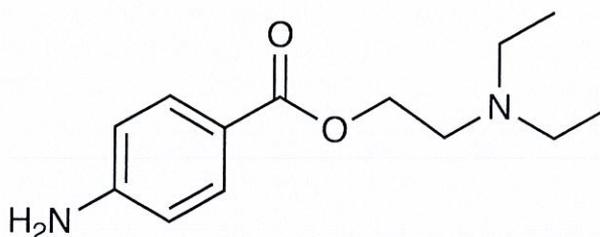
**Exercice 3. On s'intéresse aux spectres RMN  $^1\text{H}$  de 3 principes actifs.**

Mentionner directement sur les 3 structures représentées ci-dessous la multiplicité et l'intégration des signaux attendus en RMN  $^1\text{H}$ , *exemple* : (t, 3H,  $^3J_{\text{H-H}}$ ), (s, 2H)...

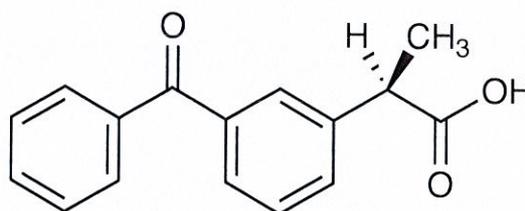
1) **La méphédronne** est un stimulant de synthèse de la classe des amphétamines et des cathinones.



2) **La procaine** est un anesthésique local de type aminoamide.



3) **Le kétoprofène** est un anti-inflammatoire non stéroïdiens (AINS) utilisé pour traiter la douleur, la fièvre et l'inflammation.

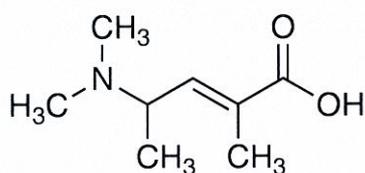


#### Exercice 4

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) et de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) d'un composé organique X sont donnés ci-après. Quatre structures notées A, B, C et D vous sont proposées.

Identifier, à partir de l'analyse détaillée de ces données de RMN (attribution de tous les sites protons et carbones) la structure exacte du composé X en justifiant votre réponse. Indiquer pour quelle(s) raison(s) les trois autres structures (non retenues) ne sont pas correctes d'un point de vue des données RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

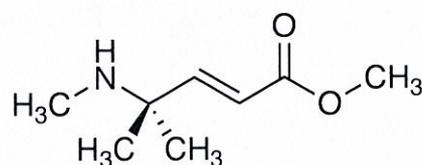
#### Composé A



Masse exacte : 157,1103

Masse moyenne : 157,2130

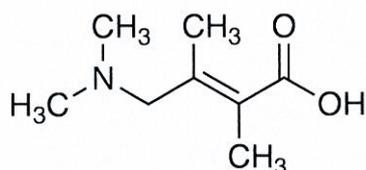
#### Composé B



Masse exacte : 157,1103

Masse moyenne : 157,2130

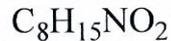
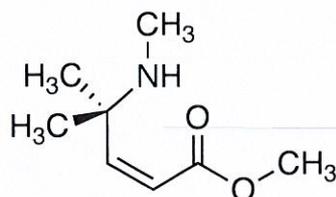
#### Composé C



Masse exacte : 157,1103

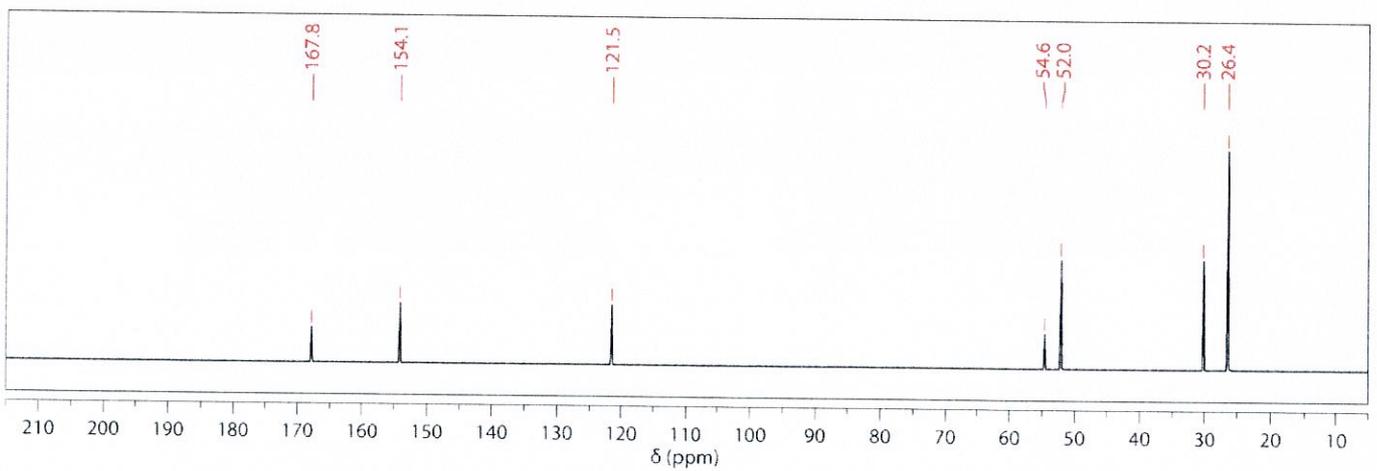
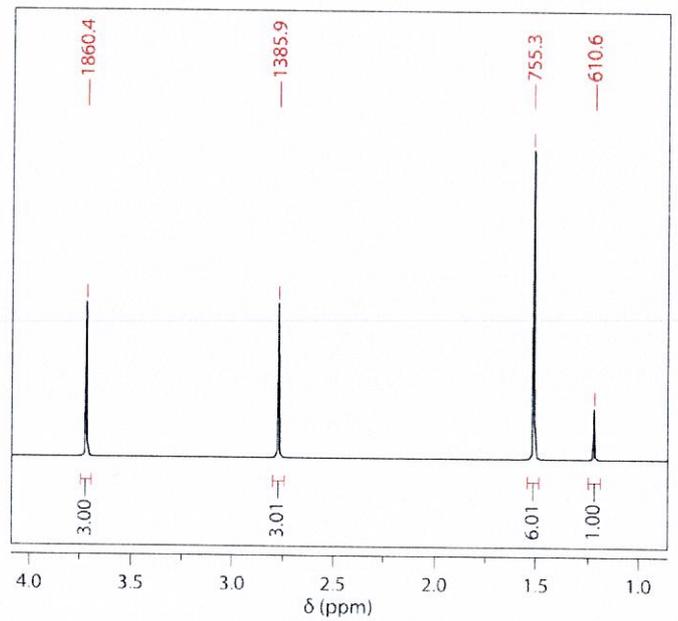
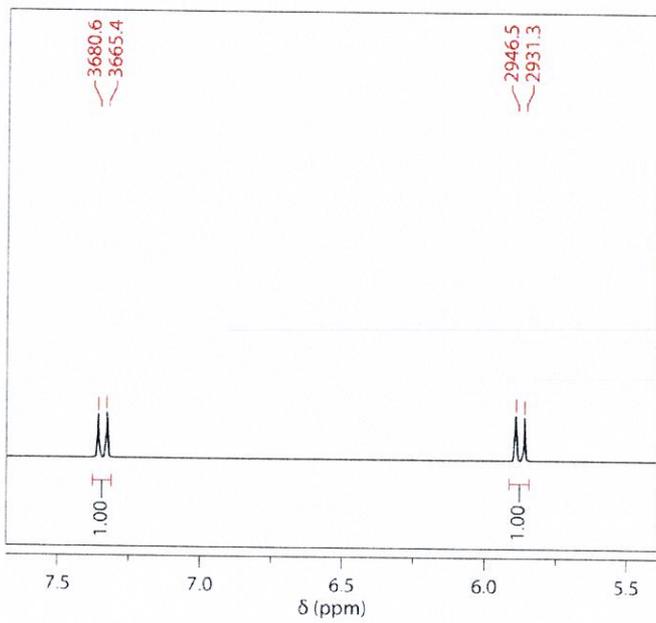
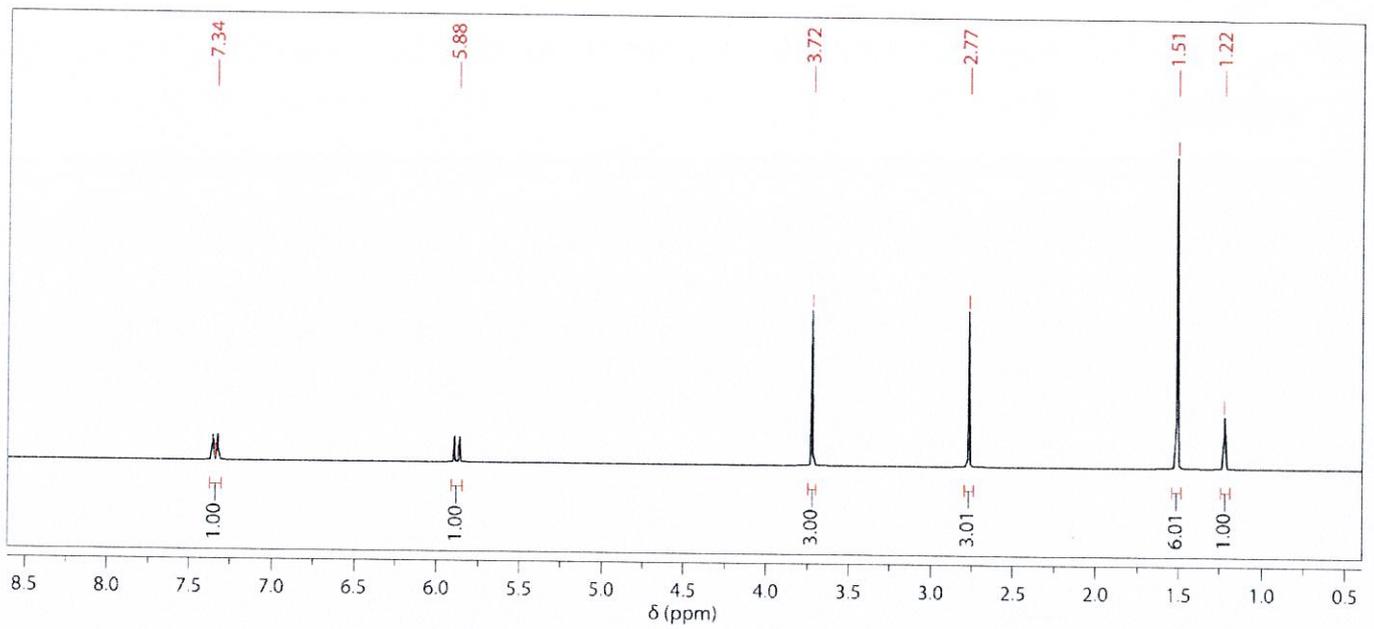
Masse moyenne : 157,2130

#### Composé D



Masse exacte : 157,1103

Masse moyenne : 157,2130

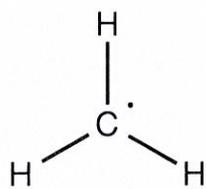


Spectres de RMN  $^1\text{H}$  (haut,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) et de RMN  $^{13}\text{C}$  (bas,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)

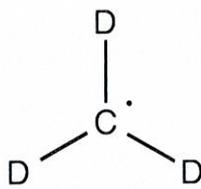
### Exercice 5 : RPE

Schématiser les spectres RPE théoriques des 3 radicaux organiques représentés ci-dessous.

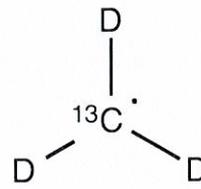
Expliquez les différences observées.



(CH<sub>3</sub>·)



(CD<sub>3</sub>·)



(<sup>13</sup>CD<sub>3</sub>·)

Données :  $I_H = \frac{1}{2}$ ,  $I_{^{13}C} = \frac{1}{2}$  et  $I_D = 1$